

⑪ 公開特許公報 (A)

JP61-201078

⑫ Int. Cl. 4
 D 06 M 15/353
 C 08 J 9/40
 D 21 H 1/40

識別記号
 庁内整理番号
 6768-4L
 8517-4F
 7199-4L 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 6 頁)

⑬ 公開 昭和61年(1986)9月5日

⑭ 発明の名称 新規な含浸物品

⑮ 特 願 昭60-40635
 ⑯ 出 願 昭60(1985)2月28日

⑰ 発明者 河内 正治 西宮市上ヶ原10番町1-5
 ⑰ 発明者 友田 正康 大津市南郷2-24-7
 ⑰ 発明者 植田 豊 豊中市上野西3丁目20-25
 ⑰ 発明者 岡 正彦 大津市日吉台2-18-6
 ⑰ 出願人 ダイキン工業株式会社 大阪市北区梅田1丁目12番39号 新阪急ビル
 ⑰ 代理人 弁理士 青山 葦 外2名

BEST AVAILABLE COPY

明細書

1. 発明の名称

新規な含浸物品

2. 特許請求の範囲

1. テトラフルオロエチレン50~95モル%
 および式:

 $CF_2 = CFCORf$

[式中、Rfは炭素数1~6のパーカルオロアルキル基または式:



(ここで、Rfは前記と同意義。Xはフッ素原子またはトリフルオロメチル基、nは1~10の整数を表す。)

で示される基を表す。]

で示されるパーカルオロアルキルビニルエーテル5~50モル%から本質的になる含フッ素弾性状共重合体の溶液または分散液を有機質もしくは無機質の織布、不織布または連続多孔体に含浸してなる新規な含浸物品。

2. 含フッ素弾性状共重合体が、テトラフルオロエチレン50~95モル%および前記パーカルオロアルキルビニルエーテル5~50モル%と、これら単量体の合計モル数に対して0.1~20モル%の他の含フッ素エチレン性不飽和单量体の少なくとも1種からなる特許請求の範囲第1項記載の含浸物品。

3. 他の含フッ素不飽和单量体の少なくとも1種が、式:



[式中、nは前記と同意義。Yはヨウ素または臭素を表す。]

で示される含フッ素ビニルエーテルである特許請求の範囲第2項記載の含浸物品。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、新規な含浸物品に関し、更に詳しくはある種の含フッ素弾性状共重合体を含浸させた含浸物品に関する。

[従来の技術]

含フッ素弾性状共重合体である、ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/プロピレン共重合体などの溶液または分散液を織布または不織布などに含浸して、これら含フッ素弾性状共重合体の含浸物品を製造することは知られている。しかし、これら含フッ素弾性状共重合体の含浸物品では、耐薬品性、耐食性、耐溶剤性および耐油性のすべての性質に優れているわけではなく、また撥水撥油性機能を有しているとはいえない。

本発明者らは、含フッ素弾性状共重合体を用いて、通気性の調節が自由で、しかも耐薬品性、耐食性、耐溶剤性、耐油性のすべてに富んでいる上、撥水撥油性機能を有する物品を開発すべく研究を重ねた結果、ある種の含フッ素弾性状共重合体を織布、不織布または連続多孔体に含浸すれば前記目的が達成されることを見い出し、本発明を完成するに至った。

重合体の製法は、本出願人の出願に係る特開昭58-71906号公報に記載されている。

本発明においては、上記2種の単量体に加え、他の含フッ素エチレン性不飽和単量体、たとえばビニリデンフルオライド、ビニルフルオライド、トリフルオロクロロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブチレン、フルオロアルキルビニルエーテルなどの1種または2種以上を共重合させることができる。好ましくは、その内の少なくとも1種が、式:



[式中、nは前記と同意義。Yはヨウ素または臭素を表す。]

示される含フッ素ビニルエーテルである。

他の含フッ素エチレン性不飽和単量体は、上記2種の単量体の合計モル数に対して、0.1~2.0モル%を共重合させる。この単量体を共重合させることにより生成共重合体の加硫反応性、耐熱性および圧縮永久ひずみが向上する。

【発明の構成】

即ち、本発明の要旨は、テトラフルオロエチレン50~95モル%および式:



[式中、Rfは炭素数1~6のバーフルオロアルキル基または式:



(ここで、Rfは前記と同意義。Xはフッ素原子またはトリフルオロメチル基、nは1~10の整数を表す。)

で示される基を表す。]

で示されるバーフルオロアルキルビニルエーテル5~50モル%から本質的になる含フッ素弾性状共重合体の溶液または分散液を有機質もしくは無機質の織布、不織布または連続多孔体に含浸してなる新規含浸物品に存する。

本発明で用いる含フッ素弾性状共重合体は、テトラフルオロエチレンおよびバーフルオロアルキルビニルエーテル(I)から本質的になる。この共

本発明で用いる共重合体の重合に際しては、連鎖移動剤を用いることができ、たとえば炭素数4~6の炭化水素類、アルコール、エーテルまたは CCl_4 、 $CBrCl_3$ 、 CF_3Cl 、 CF_3Br 、 CF_3BrCF_2 、 $BrCF_3$ 、 CF_3I などの有機ハロゲン化物などを有利に使用することができる。 CF_3I 、 $I(CF_3)_2I$ 、 $CF_2=CFOfCF_2CF_2\rightarrow_n I$ 、 CF_2Br 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBr$ 、 CF_3 などのフルオロカーボンヨウ化物またはフルオロカーボン臭化物を連鎖移動剤をして使用する場合、ヨウ素または臭素が分子末端に結合してなおラジカル的に活性な状態であるため、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレートなどの多官能性不飽和化合物の存在下にバーオキサイドをラジカル源とするバーオキサイド加硫が可能となるという利点があり、好ましい。

本発明の含浸物品の基材となる材料としては、天然繊維(たとえば、木綿、羊毛、麻など)、半合成繊維、合成繊維および無機質繊維(たとえば、ガラス繊維、アベスト繊維、アルミナ繊維、炭素

特開昭61-201078(3)

繊維、その他のセラミック系繊維など)からなる織布および不織布、紙、プラスチック発泡体などの連続多孔体が挙げられる。

含フッ素弾性状共重合体は、溶液または分散液として上記基材に含浸させる。分散液または溶液中の固形分濃度は、少なくとも5重量%あればよく、固形分濃度が低い場合には、所望量の含フッ素弾性状共重合体が含浸されるまで繰り返し含浸操作を行えばよい。一方、あまり固形分濃度の高い分散液または溶液を用いると基材への浸透性が低下するので、固形分濃度は60重量%を越えないようにするのが好ましい。

溶液を調製する為に用いられる溶媒は、ベンゼン、3級アミン、エーテル、ピラン、炭素数6以上のアルカン類もしくはシクロアルカン類などのパーフルオロ置換化合物の内から加工温度を考慮して選択すればよいが、沸点60～180℃のものが好ましく、具体的にはパーフルオロベンゼン、パーフルオロトリエチルアミン、パーフルオロトリ-*n*-ブチルアミンなどが挙げられる。

含フッ素弾性状共重合体と加硫剤との共通の溶媒は少ないので、加硫剤を配合する場合には分散液の形で用いる。

これらその他、必要に応じて顎料、充填剤等の添加物を配合することもできる。

分散液または溶液の基材への含浸は、様々な方法で行うことができる。たとえば、分散液または溶液を基材に噴霧または塗布し、あるいは基材を分散液または溶液に浸漬することにより、基材の組織中に分散液または溶液を浸透させ、その後乾燥して水または溶媒を除去する。

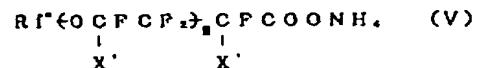
本発明の含浸物品は、未加硫のまま使用することができるが、必要に応じて加硫剤を配合して加硫してもよい。加硫する場合、通常の加硫方法に応じた条件下で加温するが、バーオキサイド加硫は、酸素不存在下で加温するのが好ましい。

含フッ素弾性状共重合体の含浸量を調節することにより、基材の通気性を保ったままの含浸物品あるいは基材の孔を完全に塞いだ含浸物品を自由に製造することができる。

分散液を調製するためには、分散助剤または乳化剤が用いられる。非水系の分散助剤の例としては、フッ素置換化合物、たとえばエタン系のCCl₂FCClF₂、CCl₂F₂CClF₂、CBr₂F₂、CBr₂F₃などや、含フッ素界面活性剤などの併用が挙げられる。水系の乳化剤の例としては、式:



[式中、R'は炭素数2～10のフルオロアルキル基を表す。]、



[式中、R'は炭素数1～5のフルオロアルキル基、X'はフッ素またはトリフルオロメチル基、nは1～10の整数を表す。]で示される化合物が挙げられる。

更に、加硫剤を配合する場合には、たとえば前述のラジカル活性なヨウ素や臭素を含む共重合体を使用して、バーオキサイド、およびビニル基、アリル基、アクリル基などを有する多官能性不飽和化合物を加硫剤として用いることができるが、

本発明の含浸物品は、次のような用途に適用することができる。

まず、織布または不織布を基材とする含浸物品は、たとえば耐食性、耐溶剤性を利用して滤布材やフィルターとして、また基布の孔を塞げばダイヤフラム弁として利用することができる。

ガラス繊維布を基材とする含浸物品は、従来のビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロブロピレン弾性状共重合体に比べ脱フッ化水素反応を伴わない為、ガラス繊維布層がフッ化水素により侵食されることがないので、耐液体性の良好な含浸物品が得られる。

また、織布を基材とする含浸物品は通気性を有しており、しかも毛羽立ちも防止されるので、LSI製造工程などにおいて要求されている防塵衣料、耐薬品性衣料の素材として利用することができる。このような衣料としての用途では、洗濯により機能劣化が問題となるが、本発明の含浸物品は耐洗濯性も優れている。

その他、食品、医薬等の分野における耐食性、

耐溶剤性、耐油性、耐液体性、耐スチーム性が要求される搬送用のベルトなどとして使用することができる。

本発明の含浸物品を経済的に製造するには、本発明で使用する上記含フッ素弾性状共重合体を必要なトップ層にのみ使用し、下地層にはより安価な通常のフッ素ゴムを用いればよい。なじみを良くするため、本発明の含フッ素弾性状共重合体と通常のフッ素ゴムとのブレンドを使用すればなおよい。

次に、実施例を示して本発明をより詳細に説明する。

参考例1

内容積1ℓのガラス製オートクレーブに、純水500ml、I(CF₃)₂10.75g、ICH₂CF₃、CF₃OCP=CF₂2.2g、Na₂HPO₄・12H₂O 5g、

CF₃ CF₃
| |
C₂F₅OCFCF₃OCFCOONH₄ 50g、
およびバーフルオロビニルエーテル：

CF₃OCP=CF₂共重合体固形分含量20.5%の水性分散液であった。

参考例2

内容積400mlのガラス製オートクレーブに、純水200ml、C₂F₅COONH₄ 4.4g、バーフルオロビニルエーテル：CF₃OCP=CF₂70gを仕込み、系内を窒素ガスで充分置換した後、搅拌を行いながら、50℃でテトラフルオロエチレンを4.0kg/cm²Gまで圧入した。

次いで、過硫酸アンモニウム10g/l水溶液10mlをテトラフルオロエチレンガスで圧入し、重合反応を開始させた。

反応の進行と共に圧力が降下するので、3.0kg/cm²Gまで低下したところで、テトラフルオロエチレンで4.0kg/cm²Gまで再加圧し、この2つの圧力の間で昇圧、降圧を繰り返し、反応を継続した。

反応開始から5時間13分後に、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して反応を停止した。生成物は、前記バーフルオロビニルエーテルを41.2モル%含むテトラフルオロエチレン/CF₃OCP=CF₂共重合体固形分含量13.25%の水性分散液であった。

CF₃

CF₃OCP=CF₂を仕込み、系内を窒素で充分に置換した。その後、搅拌を行いながら、温度を30℃とし、テトラフルオロエチレンを圧入して3kg/cm²Gとした。

次いで、濃度10.4g/lの亜硫酸ナトリウム水溶液1mlと18.8g/lの過硫酸アンモニウム水溶液1mlをテトラフルオロエチレンガスで別個にオートクレーブ内に圧入し、重合反応を開始させた。

反応の進行と共に圧力が降下するので、2.0kg/cm²Gまで低下したところで、テトラフルオロエチレンで3.0kg/cm²Gまで再加圧し、この2つの圧力の間で昇圧、降圧を繰り返し、反応を継続した。

反応開始から8時間15分後に、未反応モノマーを放出して反応を停止した。生成物はテトラフルオロエチレン/

CF₃
CF₃OCP=CF₂

テルを41.2モル%含むテトラフルオロエチレン/CF₃OCP=CF₂共重合体固形分含量13.25%の水性分散液であった。

実施例1-①

市販のテトロン製布地を、参考例1で調製した共重合体の水性分散液に約20秒間浸漬し、取出した後、100℃で10分間風乾し、テスト用基布を得た。

実施例1-②

実施例1において2回含浸とし、1回塗りの度の加熱条件を10分×2回の加熱とした他は全く同条件でテスト用基布を得た。

実施例2-①

実施例1において布地をナイロン製とした他は全く同じ条件でテスト用基布を得た。

実施例2-②

実施例1-②において布地をナイロン製とした他は全く同じ条件でテスト用基布を得た。

実施例3-①

実施例1において布地をテトロン/コットン(6

BEST AVAILABLE COPY

特開昭61-201078(5)

5:3:5)の混紡布とした他は全く同条件でテスト用基布を得た。

実施例3-②

実施例1-②において布地をテトロン/コットン(65:35)の混紡布とした他は全く同じ条件でテスト用基布を得た。

実施例4

実施例1-①において布地を木綿とした他は、全く同じ条件でテスト用基布を得た。

実施例5~7

実施例1-①、2-①および3-①において参考例1で示した共重合体の水性分散液の代わりに参考例2で調製した共重合体の水性分散液を使用した他は全く同条件でテスト用基布を得た。

実施例8

実施例1-①において布地をガラスクロスとし、参考例2で調製した共重合体の水性分散液を使用した他は全く同条件でテスト用含浸ガラスクロスを得た。

このものと未処理のガラスクロスを用いて50%

ル比50:30:20)弾性状共重合体を含む固形分濃度23%の水性分散液を使用した他は全く同条件として、比較例1~3それぞれでテトロン、ナイロンまたはテトロン/コットン混紡生地布のテスト用基布を得た。

比較例4~6

比較例4~6それぞれで全く処理をしていないテトロン、ナイロンまたはテトロン/コットン混紡生地布をテスト用基布として用いた。

これら実施例1~7および比較例1~6の各テスト用基布の性質を次のようにして測定した。

測定項目としては、撥水性と、撥油性に代えてより厳しいアセトンによる接触角を測定し、且つ透湿性および通気性のテストを行い優劣を判定する。透湿性はアルミニウム製カップに21mlの水を入れ、テスト用基布でシールし、そのまま50℃の乾熱下に放置し、64時間後の重量損失を%で表示する。

通気性は、JIS DB117に準じて、紙および板紙の通気試験法に用いる試験機を用い、空

フッ酸に対する耐食性を調べたところ、本発明の処理クロスでは撥水性があり、防食効果が優れているが未処理品ではぬれやすく、侵食されることが判った。

実施例9

実施例8において使用したガラスクロスを50メッシュのSUS製とし、参考例2で調製した共重合体の水性分散液を5回含浸させた他は全く同条件でテスト用含浸SUS網を得た。

このものと同じ50メッシュの未処理SUS金網を使用して10%塩酸浴に10分間浸漬した後、室温下で24時間放置しておき、サビの発生を調べた。

その結果、本発明の共重合体の水性分散液処理品では視野10cm角に対しサビの発生は0であったが、未処理品では多數のサビ発生がみられた。

比較例1~3

実施例1において本発明の共重合体の水性分散液の代わりにビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン(モ

ル比10:30:20)が通過する時間を測定した。

結果を次表にしめす。

この表の結果から、撥水性は従来公知のビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン弾性状共重合体においては向上がみられないが、本発明の共重合体では僅かな量の含浸で効果がはっきり出ていることが理解される。

撥油性および耐アセトン性においては、前記従来の弾性状共重合体ではアセトンでぬれ、撥油性が無いのみならず、アセトンが溶剤として働いて溶解するので耐溶剤性がなくなり、含浸効果はないのに対し、本発明の共重合体では耐溶剤性があり、撥油性を示すことがわかる。

本発明の含浸物品では少量の共重合体の使用で撥水撥油性を有することは固より、広範囲の薬品、溶剤類に耐えるコーティング膜の効果が発現できる。

手続補正書(自発)

昭和60年4月17日

特許庁長官殿

通

1. 事件の表示

昭和60年特許願第 40635 号

2. 発明の名称

新規な含浸物品

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 新阪急ビル

名称 (285) ダイキン工業株式会社

代表者 山田 稔

4. 代理人

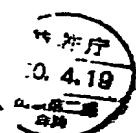
住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

氏名 弁理士 (6214) 青山 葉ほか2名



5. 補正命令の日付: 自発

6. 補正の対象: 明細書の発明の詳細な説明の欄



	圓形分付容量 (g)	2.5°C燃焼性		通気度 (秒)	透湿性 (%)
		水	アセトン		
比較例1	0.16	9.5	1.5 >	0.5 >	-
実施例1-①	0.15	1.03	5.0	0.5 >	1.67
実施例1-②	0.21	1.13	5.4	0.5 ~ 1.0	-
比較例2	0.21	9.7	1.5 >	0.5 >	-
実施例2-①	0.18	1.03	4.7	0.5 >	-
実施例2-②	0.28	1.05	5.1	1.0	-
比較例3	0.18	9.0	1.5 >	0.5 >	-
実施例3-①	0.29	1.10	5.4	1.0	1.71
実施例3-②	0.43	1.25	6.1	3.0	-
実施例4	0.11	1.13	5.4	0.5 >	1.39
実施例5	0.18	1.22	5.7	0.5 >	1.11
実施例6	0.15	1.29	6.1	0.6 >	-
実施例7	0.11	1.24	6.1	0.5 >	-
比較例4	—	8.9	1.5 >	0.3 >	1.61
比較例5	—	9.6	1.5 >	0.3 >	1.56
比較例6	—	2.0 >	1.5 >	0.3 >	1.85

7. 補正の内容

明細書中、次の箇所を補正します。

1. 発明の詳細な説明の欄

(1) 3頁末4行、「共重合体」とあるを「共重合体の溶液または分散液」と訂正。

(2) 5頁最下行、「圧縮永久ひずみ」とあるを「圧縮永久ひずみ性」と訂正。

以上

BEST AVAILABLE COPY

25 A 2
(118 A 3)

特許公報

JP36-4731

公告 昭 36.5.13 出願 昭 33.10.1 特願 昭 33-27922

発明者 山田芳信 名古屋市中村区牧野町8の39
出願人 パイロット万年筆株式 東京都中央区京橋2の7番地3

代理人 弁理士 市川一男 外2名

(全1頁)

フェルトペンの筆記体として使用する多孔性スポンジ状物質の処理方法

発明の詳細なる説明

有機溶剤を主成分とする速乾性のフェルトペンが現在多く市販されている。これらはすべて筆記体としてフェルト体を使用しているが、フェルトペン先は、柔軟性のものは毛ば立ちが多く、硬質のものは書写に際して不快な摩擦音を伴う。

本発明に於ては前記のフェルトペン体の欠点を改良するため、ビスコース、ポリ塩化ビニール、ポリビニールホルマールのような鎖状構造をもつた各種高分子の多孔性スポンジ状物質の加工体を筆記体として使用せんとするものである。これら各種合成樹脂の多孔性物質は、連続気泡性を有してインキの浸透性に優れ且気孔の大きさ、形状及び気孔率等により弾力性、強靭性等を種々変化せしめ得るといふ特徴を有する。

併しながらこれら合成樹脂の多孔性スポンジ状物質は、これをそのまま有機溶剤を使用した速乾性インキを容器内部に充填しその先端に筆記体としてフェルト質のペン先を附してなる一般市場で公知のフェルトペン筆記具のフェルトペン先の代りに棒状に切断して使用する時はスポンジ質が有機溶剤に湿潤されて極度に柔軟化し、又その特有の弾力性及び強靭性が徐々に変化するので実用上不適当である。

本発明は有機溶剤を使用した速乾性インキを容器内部に充填し、その先端に筆記体としてフェルト質のペン先を附してあるフェルトペン筆記具のペン先の材質として各種合成樹脂の多孔性スポンジ状物質を使用する場合、前記のような欠点を除く為に行う特殊な樹脂加工法に係るもので即ち水溶性の石炭酸樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂等の初期縮合物又はポリビニールアルコール、ポリアクリル酸ソーダ等の水溶性の合成樹脂を水に溶解して粘稠なる水溶液となし、この水溶液の中に多孔性スポンジ状の合成樹脂成型品を浸漬し、充分温潤浸透させた後これを取り出して約100~110℃位で加熱乾燥させる方法である。

実施例 1

尿素樹脂の水溶性初期縮合物の50%水溶液を調製し、これにポリビニールホルマール樹脂の多孔性スポンジ状物質を浸漬し、充分温潤した処でこれを取り出し適当に圧搾した後110℃で乾燥させる。

実施例 2

水溶性ポリアクリル酸ソーダの約30%水溶液を調製し、これにポリビニールホルマール樹脂の多孔性スポンジ状物質を浸漬し充分温潤した処で、これを取り出し圧搾した後110℃で乾燥させる。

かくして得られた加工多孔性スポンジ状の合成樹脂を、有機溶剤を主成分とする速乾性フェルトペンの筆記体として使用すれば、フェルト質の筆記体に比し次の特徴を有する。

1. 毛ば立ちがない。
2. 書写時不快な摩擦音を発しない。
3. 弾力性を任意に持たせ得る。

特許請求の範囲

本文に詳記せる如く、水溶性の石炭酸樹脂、尿素樹脂及びメラミン樹脂等の初期縮合物又はポリビニールアルコール、ポリアクリル酸ソーダ等の合成樹脂の水溶液にビスコース、ポリ塩化ビニール、ポリビニールホルマール等の鎖状構造を有する各種高分子のスポンジ状物質を浸漬し100~110℃で乾燥することよりなるフェルトペンの筆記体として使用する多孔性スポンジ状物質の処理方法。

BEST AVAILABLE COPY